

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085427

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/318
H01L 29/78

(21)Application number : 11-259061

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 13.09.1999

(72)Inventor : WATABE KOJI

(54) OXYNITRIDE FILM AND FORMING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an oxynitride film which can be controlled satisfactorily in film thickness, nitrogen content, interface roughness, and nitrogen position.

SOLUTION: An oxynitride film 30 is formed through the reaction at the surface of a silicon substrate with active oxygen species and active nitrogen species. The reaction at the surface of the silicon substrate with the active oxygen and nitrogen species is caused by simultaneously emitting the active oxygen and nitrogen species upon the surface of the substrate. In addition, a reaction is caused between the formed oxynitride film formed in the above-mentioned way and the active nitrogen species by emitting the active nitrogen species upon the surface of the oxynitride film. Alternatively, the reaction at the surface of the silicon substrate with active oxygen and nitrogen species is caused by simultaneously emitting the active oxygen and nitrogen species upon the surface of the silicon substrate, after only the active oxygen or nitrogen species is emitted upon the surface of the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3399413

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-85427
(P2001-85427A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/318
29/78

識別記号

F I

H 0 1 L 21/318
29/78

テーム(参考)

C 5 F 0 4 0
3 0 1 G 5 F 0 5 8

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-259061

(22)出願日

平成11年9月13日(1999.9.13)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 渡部 宏治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74)代理人 100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

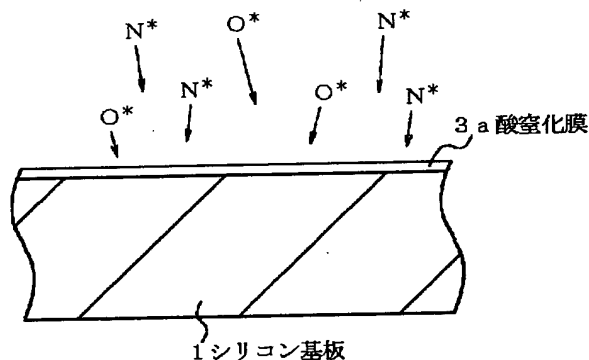
Fターム(参考) 5F040 DA06 DC01 EC01 EC07 EC13
ED03 EF02 EH02 EJ03 EK05
FA03 FA19 FB02 FB04
5F058 BA05 BA20 BC11 BE01 BF09
BF29 BF30 BF55 BF73 BF74
BJ01 BJ10

(54)【発明の名称】 酸化窒素膜およびその形成方法

(57)【要約】

【課題】膜厚の制御、窒素量の制御、界面ラフネス、窒素位置の制御に優れる酸化窒素膜を形成する。

【解決手段】酸化窒素膜はシリコン基板表面と酸素の活性種および窒素の活性種との反応で形成される。ここで、シリコン基板表面に酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、シリコン基板表面と上記酸素および窒素の活性種とを反応させる。さらには、上記の方法で形成した酸化窒素膜表面に窒素の活性種を照射し、酸化窒素膜と窒素の活性種とを反応させる。あるいは、シリコン基板表面に酸素の活性種または窒素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、シリコン基板表面と酸素および窒素の活性種とを反応させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板表面と酸素の活性種および窒素の活性種との反応で形成されることを特徴とする酸化窒素膜。

【請求項2】 膜中に含まれる窒素量が10at. %以上であり20at. %以下であることを特徴とする請求項1記載の酸化窒素膜。

【請求項3】 前記膜中の窒素量のピーク位置が、前記シリコン基板との界面領域に存在することを特徴とする請求項1または請求項2記載の酸化窒素膜。

【請求項4】 前記酸素の活性種および窒素の活性種が、それぞれ酸素ガスおよび窒素ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成されていることを特徴とする請求項1、請求項2または請求項3記載の酸化窒素膜。

【請求項5】 シリコン基板表面に酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の活性種とを反応させることを特徴とする酸化窒素膜の形成方法。

【請求項6】 請求項5記載の方法で形成した前記酸化窒素膜表面に窒素の活性種を照射し、前記酸化窒素膜と窒素の活性種とを反応させることを特徴とする酸化窒素膜の形成方法。

【請求項7】 シリコン基板表面に酸素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の活性種とを反応させることを特徴とする酸化窒素膜の形成方法。

【請求項8】 シリコン基板表面に窒素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の活性種とを反応させることを特徴とする酸化窒素膜の形成方法。

【請求項9】 前記酸化窒素膜の形成後、前記酸化窒素膜を不活性ガス中で熱処理することを特徴とする請求項5から請求項8のうち1つの請求項に記載の酸化窒素膜の形成方法。

【請求項10】 前記酸素の活性種あるいは窒素の活性種が、それぞれ酸素ガスおよび窒素ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成されることを特徴とする請求項5から請求項9のうち1つの請求項に記載の酸化窒素膜の形成方法。

【請求項11】 前記酸素の活性種あるいは窒素の活性種が、 N_2O 、 NO 、 N_2H_2 、 NH_3 ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成されることを特徴とする請求項5から請求項9のうち1つの請求項に記載の酸化窒素膜の形成方法。

【請求項12】 前記プラズマ励起がECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ方法、ICP (Inductively Coupled Plasma) 方法、RF (Radio

Frequency) プラズマ方法、ヘリコン波プラズマ方法で行われることを特徴とする請求項10または請求項11記載の酸化窒素膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化窒素膜およびその形成方法に関し、特に、絶縁ゲート電界効果トランジスタ（以下、MOSトランジスタという）のゲート絶縁膜等に適用する極薄絶縁膜の形成に関する。

10 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの微細化に伴い、MOSトランジスタのゲート絶縁膜として膜厚が3.0nm以下の高品質の極薄絶縁膜が要求されている。従来のゲート絶縁膜として用いられているシリコン基板等の半導体基板上的シリコン酸化膜（ SiO_2 膜）では、膜厚3.0nm以下の領域での膜中のリーク電流の増加、ゲート電極中のボロン不純物のシリコン基板表面への突き抜け、ホットキャリア耐性の劣化等が問題となっている。これらの問題を解決するために、現在、シリコン酸化膜中に窒素を導入した酸化窒素膜が提案されている。

20 【0003】 この酸化窒素膜は、通常MOSトランジスタ以外にも、薄膜トランジスタ（TFT）用のゲート絶縁膜として適用されている。TFTに用いる酸化窒素膜を作製するときには、堆積反応型の化学気相成長（CVD）法を用いるのが一般的である。例えば、特開平7-161996号公報には、最初に極薄いシリコン酸化膜をCVD法によりポリシリコン上に堆積し、窒素原子を含むガスでプラズマ処理をおこない、その後再度シリコン酸化膜をCVD法で形成する方法が記載されている。従って、ゲート絶縁膜の構造としては、酸化窒素膜と酸化膜との積層構造となる。堆積反応型のCVD法では、積層構造の作製、及び、その膜厚の制御が容易である。

30 【0004】 また、特開平7-115204号公報によれば、シリコン酸化膜が低温で窒素化される。しかしながら、堆積反応型の成膜方法をMOSトランジスタのゲート絶縁膜の形成に用いた場合、ゲート絶縁膜の密度が小さく、また、半導体基板表面での界面準位の多いことが知られており、MOSトランジスタのゲート絶縁膜としての特性は不十分である。

40 【0005】 これに対して、半導体基板表面の直接の熱酸化および直接の熱窒素化の方法では、堆積型の酸化窒素膜と比較してその密度が高く界面準位も低くなる。このために、ゲート絶縁膜の成膜方法として広く用いられている。一般的なMOSトランジスタ用の酸化窒素膜の形成方法は、急速熱処理（RTP: Rapid Thermal Processing）装置での熱反応を利用したものである。例えば、シリコン基板上に作製した酸化膜を熱窒素化してシリコン酸化窒素膜を形成するもの、シリコン基板上に作製した窒素化膜を熱酸化してシリコン酸化窒素

50

膜を形成するもの等がある。ここで、シリコン基板上に直接に窒化膜を形成した場合、界面準位が増大するという問題があり、初めに酸化膜を形成した後、窒化をおこなう方法が主流となっている。例えば、特開平2-256274号公報に掲載されている方法によれば、パイロジェニック酸化、または乾燥酸素酸化によりシリコン基板表面に熱酸化膜を形成した後、窒化性ガス雰囲気中で熱処理することにより窒素を導入する。ここで、窒化性ガスとしては、窒素ガス(N_2)、アンモニア(NH_3)、亜酸化窒素(N_2O)、一酸化窒素(NO)が挙げられる。熱反応を利用してシリコン酸窒化膜を形成する場合、その窒化温度は1000~1100℃の高温が必要となる。しかし、このような高温の処理は、半導体デバイスの微細化にともなうソース・ドレイン領域の浅い不純物プロファイルを破壊する。さらに、電極としてシリサイドを用いた場合、シリサイドもまた上記のような高温熱処理に耐えることができない。

【0006】以上に述べた通り、熱反応を利用した窒化方法は高温処理という欠点がある。このような問題を解決するために、プラズマを利用した低温窒化処理がいくつか提案されている。例えば、特開平6-140392号公報によれば、シリコン基板上に厚さ4 nm程度のシリコン酸化膜を形成した半導体ウェーハを真空チャンバー内に搬送し、RTPの補助熱源により700~900℃程度に補助加熱する。次いで、窒化材ガスとして NH_3 を導入し、VUV(真空紫外光)プラズマ発光ディスクランプにおいて発生させたArプラズマによる真空紫外光をウェーハ表面に照射する。このような光励起によって NH_3 を分離して反応性に富む高エネルギーの窒化種のラジカルを発生させ、その窒化種のラジカルによりシリコン酸化膜を直接に窒化し、シリコン酸窒化膜を形成することができる。また近年、酸窒化膜中の窒素プロファイルが、電気特性に影響を与えることが報告されている。従って、窒素プロファイルを制御することは、電気的特性に優れたゲート酸窒化膜を形成する上で必要不可欠な技術となっている。ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス 84巻2980ページ(J. Appl. Phys. 84(1998)2980)では、RTP装置を用いて、上記ゲート酸窒化膜の窒素位置を制御する方法が記述されている。具体的には、 NO 処理→ O_2 処理→ NO 処理を連続して行うことにより、膜厚4.0 nmで窒素位置を界面と表面とに偏析させている。このような構造において、界面の窒素でMOSトランジスタのホットキャリア耐性を向上させ、表面の窒素でゲート電極中のボロンがシリコン基板へ突き抜けることを抑制する。

【0007】また、マテリアル・リサーチ・ソサイエティ 1999 スプリング ミーティング アブストラクト 84ページ(MRS 1999 Spring Meeting Abstract 84)では、MO

Sトランジスタのチャネル領域での電荷の移動度を改善するために、ゲート絶縁膜中の窒素位置をゲート絶縁膜の中央に配置している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、以上に説明したような酸窒化膜の成膜方法には以下のような問題点がある。

【0009】その第1の問題点は、3.0 nm以下の極薄膜中で酸窒化膜中の窒素量をコントロールすることが難しいことである。特に、上記のボロン突き抜けを抑制するためには、酸窒化膜中の窒素量を増加させなければならないが、シリコン酸化膜を窒化する場合、10%以上の窒素を添加することは困難であり、ゲート絶縁膜を例えば3.0 nm以下の極薄膜とした場合には、従来の方法ではボロン突き抜けを十分に抑制することできない。これは、酸窒化膜中に取り込まれる窒素量は、窒化処理の温度と時間に強く依存し、多くの窒素を添加する場合には、高温・長時間の処理が必要となる。しかしながら、従来の方法により、窒化性ガスとして N_2O 、 NO を用いて高温・長時間の処理をおこなった場合、窒素量の増加とともに、原料ガス中に含まれる酸素による酸化反応が起こり、膜厚の増加や窒素抜け等の問題が発生する。従って、極薄膜領域での窒素量の制御は極めて困難となる。

【0010】また、特開平6-140392号公報に記載のプラズマを利用した場合、 NH_3 による窒化反応は膜厚の増加を抑えるが、水素を含んでいるアンモニア基が酸窒化膜中で電子捕獲中心となり、MOSトランジスタの特性を劣化させる。さらに、酸化膜を窒化させるため、膜中の窒素量を10%以上添加することは困難である。これは、酸化膜上での窒化反応が起こりにくいためである。

【0011】第2の問題点は、極薄膜中で酸窒化膜中の窒素位置を制御することが難しいことである。窒素位置を制御する方法は、特開平7-161996号公報にTFT用のゲート絶縁膜として、CVD法を利用した成膜技術が開示されている。ここで、TFT用のゲート絶縁膜では、その膜厚が厚く、また、堆積反応型の成膜手法を用いるため、積層構造の作製が容易である。しかしながら、既に述べた通り、堆積反応型の成膜方法をMOSトランジスタのゲート絶縁膜に用いた場合、ゲート絶縁膜の密度が小さく、界面準位が多いことが知られており、MOSトランジスタのゲート絶縁膜としての特性は不十分となる。

【0012】ここで、上記ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス 84巻 2980ページに記載の方法により窒素位置を制御した場合、 NO ガスを使用するため膜中の窒素量を10%以上に増加させることは難しい。また、例えば3.0 nm以下の極薄膜領域での膜厚制御が困難である。さらに、界面反応を利用しているた

めに、窒化反応による界面ラフネスの増加が予想される。

【0013】また、上記マテリアル・リサーチ・ソサイエティ 1999 スプリング ミーティング アブストラクト 84 ページに記載の窒化法は、窒素位置を膜中央に配置するためには、25 気圧のような高圧力のガス雰囲気が必要とするため、量産装置としての安全性が問題となる。さらに、NO ガスと O₂ ガスとを用いた熱窒化反応を利用しているため、高温処理を必要とし、膜中の窒素量を 10 % 以上に増加させることも難しくなる。

【0014】そして第 3 の問題点は、窒素量の増加とともに界面ラフネスが増加することである。これは、窒化反応が界面で起こるためと考えられている。特にプラズマを利用した特開平 6-140392 号公報に記載の方法を用いた場合、酸化膜を窒化させる工程中に界面ラフネスが増加するようになる。

【0015】本発明は、極薄の酸窒化膜の成膜での高温処理、膜厚の制御、窒素量の制御、界面の平坦性（界面ラフネス）、窒素位置の制御における上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、極薄の酸窒化膜の形成において低温処理、膜厚制御性の向上、窒素量の制御、界面平坦化、窒素位置の制御を容易にすることを目的としている。さらには、本発明により作製した極薄の酸窒化膜を MOS トランジスタのゲート絶縁膜に簡便に適用できるようにし、高性能の酸窒化膜を容易に提供できるようにすることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】このために本発明の酸窒化膜は、シリコン基板表面と酸素の活性種および窒素の活性種との反応で形成される。ここで、膜中に含まれる窒素量は 10 at. % 以上であり 20 at. % 以下である。そして、前記膜中の窒素量のピーク位置は、前記シリコン基板との界面側に存在する。また、前記酸素の活性種および窒素の活性種は、それぞれ酸素ガスおよび窒素ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成されている。

【0017】また、本発明の酸窒化膜の形成方法では、シリコン基板表面に酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の活性種とを反応させる。さらには、前記の方法で形成した酸窒化膜表面に窒素の活性種を照射し、前記酸窒化膜と窒素の活性種とを反応させる。

【0018】また、本発明の酸窒化膜の形成方法では、シリコン基板表面に酸素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の活性種とを反応させる。あるいは、シリコン基板表面に窒素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、前記シリコン基板表面と前記酸素および窒素の

活性種とを反応させる。あるいは、酸窒化膜の形成後に、前記酸窒化膜を不活性ガス中で熱処理する。

【0019】ここで、前記酸素の活性種あるいは窒素の活性種は、それぞれ酸素ガスおよび窒素ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成される。または、前記酸素の活性種あるいは窒素の活性種は、N₂O、NO、N₂H₂、NH₃ ガスのプラズマ励起あるいは光励起で生成される。

【0020】そして、前記プラズマ励起は ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ方法、ICP (Inductively Coupled Plasma) 方法、RF (Radio Frequency) プラズマ方法、ヘリコン波プラズマ方法で行われる。

【0021】本発明では、酸素の活性種と窒素の活性種とがシリコン基板の表面でシリコン基板、シリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜と同時に反応することで酸窒化膜が形成される。このために、極薄膜の膜厚の制御、膜中の窒素量の制御、膜中の窒素の位置の制御、界面ラフネスの制御が成膜温度の低温化と共に非常に容易になる。

【0022】

【発明の実施の形態】次に、本発明の第 1 の実施の形態を図 1 乃至図 11 に基づいて説明する。ここで、図 1 乃至図 3 は、本発明による酸窒化膜で MOS トランジスタのゲート絶縁膜を形成する場合の方法を示すものである。

【0023】図 1 (a) に示すように、例えば導電型が N 型のシリコン基板 1 表面に選択的に素子分離絶縁膜 2 が設けられる。ここで、素子分離絶縁膜 2 は公知のトレンチ素子分離方法で形成される。そして、膜厚が 3 nm 以下の酸窒化膜が成膜され、シリコン基板 1 の表面にゲート絶縁膜 3 が形成される。

【0024】ここで、この酸窒化膜の成膜方法について図 2 と図 3 で説明する。図 2 は、酸窒化膜成膜装置の一例の概略図である。そこで、初めにこの酸窒化膜成膜装置の概略を説明する。

【0025】本装置は、基本的にはウェーハの交換室 11、試料処理室 12 とヒーター室 13 から構成されている。交換室 11 には複数枚のウェーハ 14 が収納できる。試料処理室 12 と交換室 11 との間にはゲートバルブ 15 が設けられ、上記各室は複数のポンプによって構成される排気系 16、17、18 により排気されている。なお、排気系 17 には、圧力コントロールシステムが装備されており、試料処理室 12 の内部圧力を調整することが可能である。

【0026】そして、ヒーター室 13 にはウェーハ 14 a を加熱するためのヒーター 19 が備わり、加熱温度は 1200℃ まで可能である。また、試料処理室 12 に

50 は、プラズマ励起室 20 が連結されている。このプラズ

マ励起室 20 には、酸素ポンペ 21 よりガス流量計 22 で流量制御された酸素ガスが導入されると共に、窒素ポンペ 23 よりガス流量計 24 で流量制御された窒素ガスが導入されるようになっている。この酸素ガスと窒素ガスが、プラズマ励起室 20 で ECR (Electron Cyclotron Resonance) によりプラズマ励起されるようになる。このプラズマ励起で生成される酸素の活性種 (以下、 O^* と記す) と窒素の活性種 (以下、 N^* と記す) は試料処理室 12 に放出され、所定の温度に設定されているウェーハ 14a 表面と反応する。このようにして、酸化膜が形成されるようになる。ここで、酸素の活性種には、酸素原子イオン、酸素分子イオン、励起状態の酸素原子、励起状態の酸素分子が含まれる。同様に、窒素の活性種には、窒素原子イオン、窒素分子イオン、励起状態の窒素原子、励起状態の窒素分子が含まれる。

【0027】また、この成膜装置ではシリコン薄膜が *In-Situ* で形成できるように、ジシランポンペ 25 よりガス流量計 26 で流量制御されたジシランガスが導入されるようになっている。

【0028】このような成膜装置に、シリコン基板 1 はフッ酸処理および洗浄工程を経てウェーハ 14 として挿入される。ここで、交換室 11 の真空度は 1×10^{-7} Torr 以下であり、試料処理室 12 の真空度は 1×10^{-9} Torr 以下である。そして、シリコン基板 1 は 900℃、5 分間のアニール処理を受ける。この処理で、シリコン基板 1 表面の自然酸化膜が除去され、シリコンの清浄面が露出する。

【0029】次に、シリコン基板 1 の温度は 750℃ に設定される。そして、酸素の活性種と窒素の活性種が同時にシリコン基板 1 の表面に照射される。図 3 は、この状態を模式的に表したものである。この酸素の活性種 (O^*) と窒素の活性種 (N^*) とはシリコン基板 1 表面でシリコンと反応し酸化膜 3a が形成される。

【0030】次に、本発明の酸化膜の成膜の特徴についてまとめて説明する。

【0031】(1) 成膜の時間依存性：酸化膜の膜厚は、成膜時間に対して急激に飽和する (図 4)。ここで、図 4 の成膜条件では、成膜温度は 750℃、酸素ガス流量は 0.05 sccm、窒素ガス流量は 0.25 sccm、成膜時の試料処理室の圧力 (活性種の圧力) は 5×10^{-2} Torr、上記 ECR の μ 波パワーは 150 ワットである。

【0032】図 4 より、10 分間の処理で酸化膜は 2.0 nm 程度の膜厚となっており、従来の技術である RTA による酸化方法と比べて時間に対する制御性が向上する。この RTA による酸化方法で同じ膜厚を堆積するには、秒単位での時間制御が必要となる。

【0033】酸化膜中の窒素量は、成膜時間の初期に急激に増加し、以後、単調に減少する (図 5)。ここ

で、図 5 の成膜条件は図 4 のものと同一である。図 5 より、酸化膜厚が 2 nm となる 10 分間の成膜で、酸化膜中の窒素量は 10% 程度になる (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy による結果)。ここで、酸化膜中の窒素は、図 6 に示すようにシリコン基板との界面領域あるいは界面付近に偏析するようになる (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy による結果)。

10 【0034】(2) 成膜の圧力依存性：酸化膜の膜厚は、活性種の全圧力の増加と共に増大する (図 7(a)、図 7(b))。成膜時間を固定すると (例えば 10 分間)、酸化膜の膜厚は上記活性種の圧力で簡単に制御できることが判る。ここで、図 7 の成膜条件では、活性種の全圧力以外は図 4 のものと同一である。

20 【0035】(3) 成膜の (窒素ガス流量/酸素ガス流量) 比依存性：酸化膜中の窒素含有量は窒素ガス流量の増加と共に単調に増加する (図 8)。そして、窒素ガス/酸素ガスの流量比を変化させることにより、酸化膜中に含まれる窒素量を 20 at.% まで制御することが可能となる。

【0036】ここで、図 8 での成膜条件では、ガス流量以外は図 4 のものと同一である。なお、酸化膜の膜厚の時間依存性は上記流量比に無関係である。ここで、図 8 での窒素量は酸化膜厚が 2.0 nm のものである。

【0037】以上のような本発明の酸化膜の成膜で、シリコン基板 1 の表面に MOS トランジスタのゲート絶縁膜 3 が形成される。

30 【0038】続いて、シリコン基板の温度が 650℃ に変えられる。そして、ジシランガスが試料処理室 12 に導入され、図 1(b) に示すように、全面に膜厚 300 nm 程度のシリコン膜 4 が堆積される。

【0039】次に、公知のフォトリソグラフィ技術とドライエッチング技術とで上記シリコン膜 4 が加工され、図 1(c) に示すようにゲート電極 5 が形成される。そして、MOS トランジスタのソース・ドレインとなる LDD (Lightly Doped Drain) 構造の拡散層 6 がボロンのイオン注入と熱処理とで形成される。ここで、同時にゲート電極 5 にもボロンが高濃度にドーピングされる。

40 【0040】そして、ゲート電極 5 の側壁にサイドウォール絶縁膜 7 が形成され、ゲート電極 5 および拡散層 6 の表面にシリサイド層 8 が形成される。このようにして、本発明の酸化膜をゲート絶縁膜に適用した P チャネル型の MOS トランジスタの基本構造ができ上がる。図示しないが、その後、全面に層間絶縁膜が堆積され、コンタクトホールが形成され、アルミ合金等で配線層が形成される。

50 【0041】以上の方法により作製した MOS トランジスタのゲート絶縁膜の膜厚を変えて、そのトランジスタ

特性を調べた。膜厚の下限が1.0nmまでの酸化膜に関して、ゲート絶縁膜の異常なリーク電流は流れず、トランジスタが正常に動作することが確認された。このトランジスタのチャネル領域の界面単位密度は、いずれの試料についても $1 \sim 5 \times 10^{10} / \text{eV} \cdot \text{cm}^2$ である。また、正孔の移動度は、いずれの試料についても $\mu_p = 280 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度である。これらの値は、ゲート絶縁膜が熱酸化によるシリコン酸化膜で形成される場合より向上したものとなっている。

【0042】次に、ゲート電極にドーパしたボロンのゲート絶縁膜突き抜けについて調べた。MOSトランジスタのしきい値電圧の変動量の酸化膜厚依存性を図9に、しきい値電圧の熱処理温度依存性を図10に示す。参考のため、従来の技術のRTP法により作製した酸化膜と酸化膜のデータについても図中に記す。

【0043】本発明により作製した酸化膜によれば、図9に示すように、膜厚1.0nmまでしきい値電圧に変化は見られなかった。また、膜厚2.0nmの酸化膜をゲート絶縁膜とするMOSトランジスタの作製において、ソース・ドレイン用の拡散層の形成後の熱処理700~1100℃に対しても、図10に示すように、しきい値電圧に変化はみられなかった。これに対して、従来の技術の場合には、ゲート絶縁膜のボロン突き抜けが生じることが図9および図10から明らかである。このように、本発明に記載した方法による酸化膜は、ボロン突き抜けの抑制の向上に非常に高い効果のあることが判る。ここで、本発明の酸化膜は、活性種の全圧力が $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ で形成されたが、さらに、膜厚制御性の良い低圧力領域での成膜も可能である。なお、酸化膜中の窒素量は10at.%以上になっている。

【0044】次に、シリコン基板と酸化膜との界面ラフネスについてAFM (Atomic Force Microscopy) で調べた。界面ラフネスの二乗平均平方根 (RMS; Root Mean Square) 値の成膜時間依存性を図11に示す。ここで、RMS値とは、所定の領域内の高さ方向値の標準偏差である。図11に示すように、RMS値は、成膜時間の初期に増加し、以後、単調に減少する。そして、酸化膜の膜厚が2.0nm程度となる10分間の処理で、RMS値は0.12nm程度に落ち着く。従来の技術の酸化膜の場合でのRMS値は0.16nm程度であり、本発明により界面ラフネスが低減することが判る。上記のMOSトランジスタでの正孔の移動度の向上は、このような界面ラフネスの低減によっている。

【0045】次に、本発明の第2の実施の形態を図12および図13に基づいて説明する。図12は、第1の実施の形態で説明したように酸素の活性種と窒素の活性種とで酸化膜を形成し、さらにこの酸化膜に窒素の活性種を照射して形成した酸化膜の場合の膜中の酸素および窒素の濃度分布を示す。

【0046】第2の実施の形態では、第1の実施の形態で説明した方法により、酸化膜を成膜後に、窒素の活性種の雰囲気中で酸化処理が750℃で10分間行われた。ここで、でき上がりの酸化膜の膜厚は2.0nmである。この第2の実施の形態では、図12に示すように、酸化膜中の窒素濃度はシリコン基板との界面付近と酸化膜の表面付近で高くなっている。ここで、界面付近のピークは、酸素の活性種と窒素の活性種とによる酸化の処理で形成されたものであり、表面付近のピークは、窒素の活性種による酸化処理をおこなったときに形成されたものである。以上のような活性種での表面反応を利用することにより、酸化膜中の窒素の濃度分布を制御することが可能となる。

【0047】この実施の形態では、酸化膜の表面に窒素が多量に含まれている。そして、第1の実施の形態で説明したのと同様の効果が現れる。さらに、酸化膜の比誘電率が高くなり、ゲート絶縁膜としてその膜厚を厚くすることが可能になる。ゲート絶縁膜の膜厚が厚くなると、MOSトランジスタの動作時のゲート絶縁膜中のトンネル電流すなわちリーク電流が減少する。このようにしてMOSトランジスタの性能が向上する。

【0048】また、第2の実施の形態で形成された酸化膜がMOSトランジスタのゲート絶縁膜に適用されると、第1の実施の形態で説明したゲート電極からのボロン突き抜けに対する耐性がさらに向上する。これは、酸化膜の表面の窒素がボロン突き抜けを効果的に抑制するためである。

【0049】この他、酸素の活性種と窒素の活性種とで酸化膜を成膜後、酸素の活性種での酸化処理と窒素の活性種での酸化処理とを組み合わせることにより、その他の所望の構造の酸化膜の形成が可能となる。

【0050】次に、酸化膜中の窒素量と界面ラフネスとの関係について調べた。その結果を図13に示す。図13に示すように、この第2の実施の形態では、酸化膜中の窒素量が増大しても、界面ラフネスは0.1nm程度でそれ以上増加しない。ここで、参考として、第1の実施の形態で示した酸化膜の成膜条件の下で、酸素ガスと窒素ガスを別々に流すことにより、酸化膜を形成した場合と比較を行っている。参考例の活性種による酸化の処理条件は、酸素の活性種でのシリコン基板の酸化後、窒素の活性種による酸化処理、または、窒素の活性種でのシリコン基板の酸化後、酸素の活性種による酸化処理である。なお、この酸化をおこなう直前までの試料の作製条件および酸化形成後の試料の作製条件は、第1の実施の形態での条件と同一とした。この参考例の場合には、酸化膜中の窒素量が増加すると界面ラフネスは増大する。

【0051】このように本発明では、従来の技術で生じていた酸化膜中の窒素量と界面ラフネスの相反する問題が容易に解決されるようになる。

【0052】次に、本発明の第3の実施の形態を図14に基づいて説明する。図14は、初めにシリコン基板を酸素の活性種で酸化処理した後に、第1の実施の形態で説明したように酸素の活性種と窒素の活性種とで処理する場合の膜中の酸素および窒素の濃度分布を示す。

【0053】この実施の形態では、酸素の活性種でシリコン酸化膜を形成後、第1の実施の形態で説明した方法により処理が行われている。ここで、でき上がりの酸化膜の膜厚は2.0nmである。

【0054】この第3の実施の形態では、図14に示すように、酸化膜中の窒素濃度は酸化膜の表面付近でのみ高くなっている。ここで、シリコン基板との界面付近には窒素はほとんど存在しない。このような方法でも、酸化膜中の窒素の濃度分布を制御することが可能となる。この実施の形態では、第1の実施の形態で説明した効果の他に、酸化膜中の電子捕獲中心等の欠陥が低減するようになる。

【0055】次に、本発明の第4の実施の形態を図15に基づいて説明する。図15は、初めにシリコン基板を窒素の活性種で酸化処理した後に、第1の実施の形態で説明したように酸素の活性種と窒素の活性種とで処理する場合の膜中の酸素および窒素の濃度分布を示す。

【0056】この実施の形態では、酸素の活性種でシリコン酸化膜を形成後、第1の実施の形態で説明した方法により処理が行われている。ここで、でき上がりの酸化膜の膜厚は2.0nmである。

【0057】この第4の実施の形態では、図15に示すように、酸化膜中の窒素濃度はシリコン基板との界面付近で非常に高くなり、酸化膜の表面付近でも高くなっている。ここで、界面付近のピークは、窒素の活性種による酸化処理で形成されたものであり、表面付近のピークは、酸素の活性種と窒素の活性種とによる酸化の処理で形成されたものである。以上のような活性種での表面反応を利用することにより、酸化膜中の窒素の濃度分布を制御することが可能となる。この実施の形態では、酸化膜中の窒素量を容易に増加させることが可能になり、第2の実施の形態と同様な効果が生じるようになる。

【0058】本発明の実施の形態では、酸素あるいは窒素の活性種が酸素ガスあるいは窒素ガスのECRでのプラズマ励起で形成されていた。このような活性種は、その他、ICP、RFプラズマまたはヘリコン波プラズマでの励起で生成されてもよい。あるいは、酸素ガスあるいは窒素ガスの光励起の方法で生成されてもよい。

【0059】また、活性種として酸素あるいは窒素の中性ラジカルのみを取り出して酸化膜を形成してもよい。例えば、プラズマ励起室で形成した活性種のうち、寿命の比較的に長い中性ラジカルをダウンフロー方式で取り出し、この中性ラジカルをシリコン基板の表面に照射する。このようにして、中性ラジカルとシリコン基板表

面の反応で酸化膜を形成する。

【0060】この方法であると、活性種が一種類に制御されるため、形成される酸化膜の品質がさらに向上する。また、酸化膜の成膜制御が容易になる。

【0061】また、本発明の実施の形態では、活性種が酸素ガスあるいは窒素ガスから生成されているが、 N_2O 、 NO 、 N_2H_2 、 NH_3 ガスの励起から生成されてもよい。但し、これらのガスで水素が含まれる場合には、酸化膜中に水素が混入し膜質を低下させる。そこで、この場合には、酸化膜形成後の不活性ガス中での熱処理で膜中の水素を脱離させることが必要になる。

【0062】このような酸化膜形成後の不活性ガス中での熱処理は、酸素の活性種と窒素の活性種で酸化膜を形成する場合でも効果がある。この場合には、酸化膜の信頼性を向上させるようになる。

【0063】MOSトランジスタのゲート絶縁膜の膜厚が3nm程度になると、MOSトランジスタの動作中にゲート絶縁膜中に多量の直接トンネル電流が流れる。このために、従来の技術で形成した薄膜のゲート絶縁膜は劣化し易い。これに対して、上記の不活性ガス中での熱処理は、上記の直接トンネル電流による劣化に対する耐性を向上させるようになる。

【0064】また、本発明の実施の形態では、処理温度が750℃の場合についてのみ説明されているが、処理温度が300℃～800℃でも同様の効果の生じることが確認されている。これは、熱反応ではなく、反応性の高い活性種による酸化反応を利用しているためであり、本発明を用いることにより、低温での酸化膜形成が可能となる。

【0065】本発明の酸化膜は、Nチャネル型のMOSトランジスタのゲート絶縁膜としても同様に適用できる。また、この酸化膜は、キャパシタの容量絶縁膜にも使用できることに言及しておく。

【0066】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の酸化膜は、シリコン基板表面と酸素および窒素の活性種の反応で形成される。また、本発明の酸化膜の形成方法では、シリコン基板表面に酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、シリコン基板表面と上記酸素および窒素の活性種とを反応させる。さらには、上記の方法で形成した酸化膜表面に窒素の活性種を照射し、酸化膜と窒素の活性種とを反応させる。

【0067】また、本発明の酸化膜の形成方法では、シリコン基板表面に酸素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、シリコン基板表面と酸素および窒素の活性種とを反応させる。あるいは、シリコン基板表面に窒素の活性種のみを照射した後、酸素の活性種と窒素の活性種とを同時に照射し、シリコン基板表面と酸素および窒素の活性種とを反応させる。

【0068】このために、極薄膜の酸化膜の膜厚制御が容易になる。さらには、酸化膜中に含有する窒素量を増大させることが容易になると共に、膜中の窒素の位置制御が簡単になる。また、酸化膜とシリコン基板との界面のラフネスが大幅に低減するようになる。

【0069】そして、本発明の酸化膜をMOSトランジスタのゲート絶縁膜に適用すると、電子あるいは正孔の移動度が増大し、MOSトランジスタの性能が向上するようになる。また、Pチャネル型のMOSトランジスタの場合に、半導体装置の製造工程で、ゲート電極中のボロンがゲート絶縁膜を通してシリコン基板表面に達するという問題すなわちボロン突き抜けの問題が完全に解消される。

【0070】このようにして、メモリー回路、ロジック回路、アナログ回路等が混載する多機能あるいは高性能の半導体装置の開発が大幅に促進されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態を説明するためのMOSトランジスタの製造工程順の断面図である。

【図2】本発明を説明するための酸化膜成膜装置の略断面図である。

【図3】本発明の酸化膜の成膜を説明するための模式図である。

【図4】本発明の酸化膜の膜厚の成膜時間依存性を示すグラフである。

【図5】本発明の酸化膜の窒素含有量の成膜時間依存性を示すグラフである。

【図6】本発明の酸化膜中の窒素の分布を説明するためのグラフである。

【図7】本発明の酸化膜の成膜と活性種の圧力との関係を説明するためのグラフである。

【図8】本発明の酸化膜中の窒素量とガス流量との関係を説明するためのグラフである。

【図9】本発明のボロン突き抜け抑制の効果を説明するためのグラフである。

【図10】本発明のボロン突き抜け抑制の効果を説明するためのグラフである。

【図11】本発明の界面ラフネス低減の効果を説明するためのグラフである。

【図12】本発明の第2の実施の形態を説明するための酸化膜中の窒素の分布を示すグラフである。

【図13】本発明の第2の実施の形態での界面ラフネス低減効果を説明するためのグラフである。

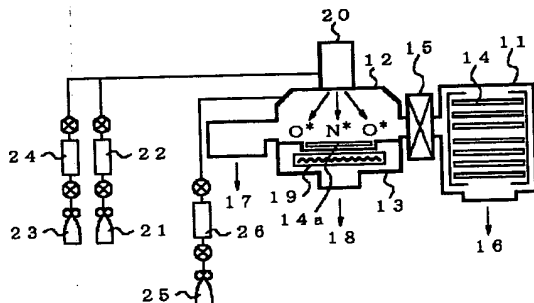
【図14】本発明の第3の実施の形態を説明するための酸化膜中の窒素の分布を示すグラフである。

【図15】本発明の第4の実施の形態を説明するための酸化膜中の窒素の分布を示すグラフである。

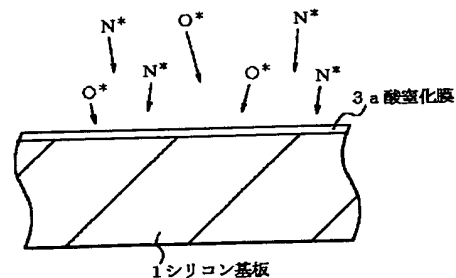
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 素子分離絶縁膜
- 3 ゲート絶縁膜
- 3 a 酸化膜
- 4 シリコン膜
- 5 ゲート電極
- 6 拡散層
- 7 サイドウォール絶縁膜
- 8 シリサイド層
- 11 交換室
- 12 試料処理室
- 13 ヒーター室
- 14, 14 a ウェーハ
- 15 ゲートバルブ
- 16, 17, 18 排気系
- 19 ヒーター
- 20 プラズマ励起室
- 21 酸素ポンプ
- 22, 24, 26 ガス流量計
- 23 窒素ポンプ
- 25 ジシランポンプ

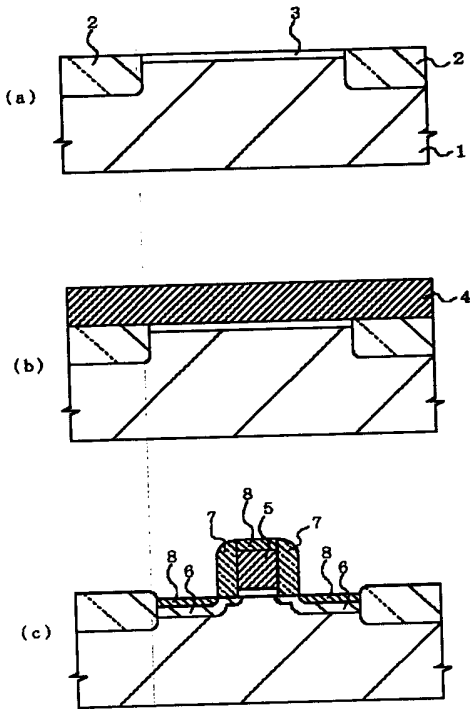
【図2】



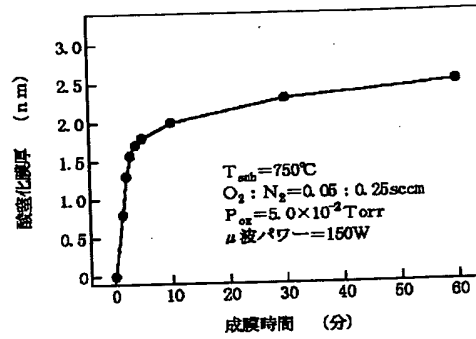
【図3】



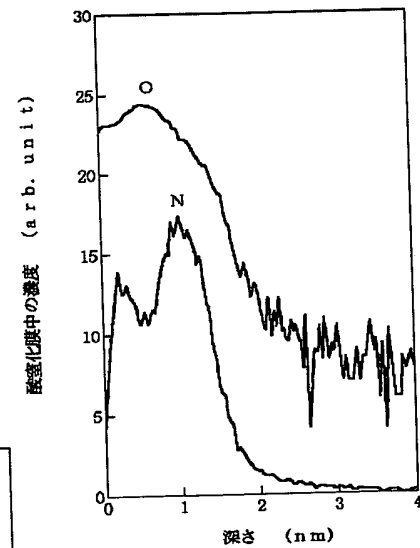
【図1】



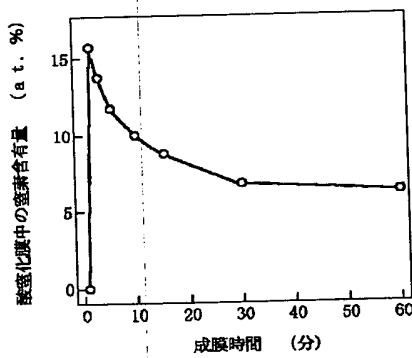
【図4】



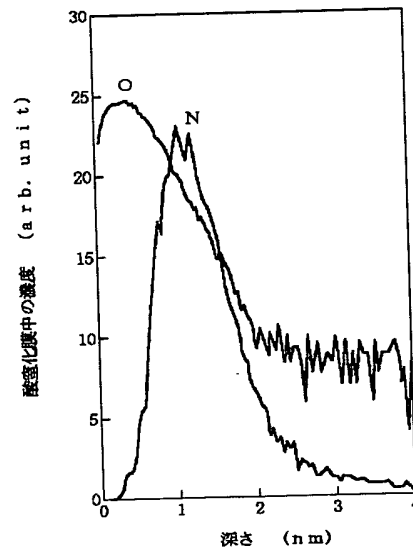
【図12】



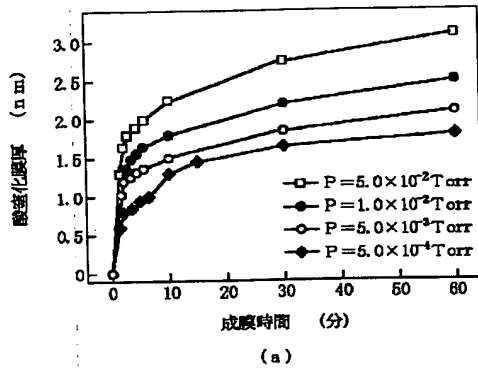
【図5】



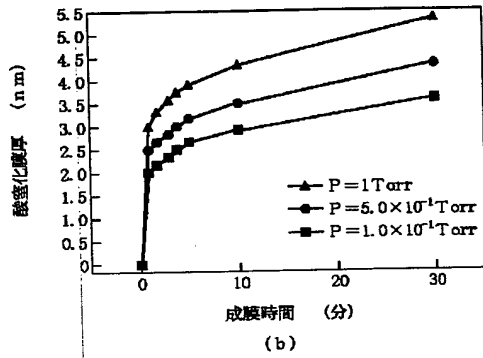
【図6】



【図7】

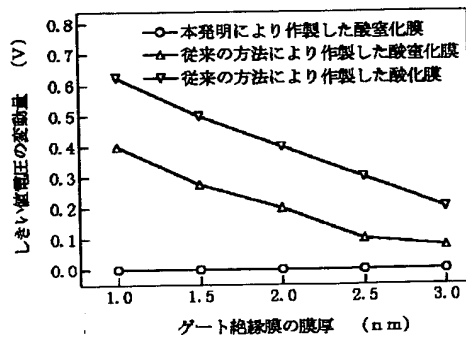


(a)

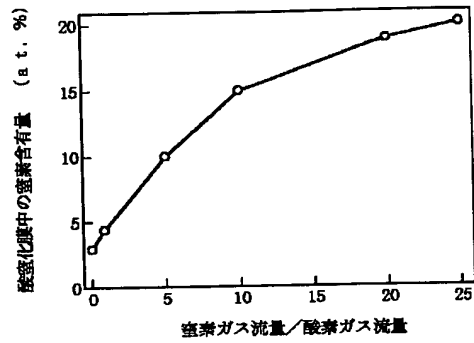


(b)

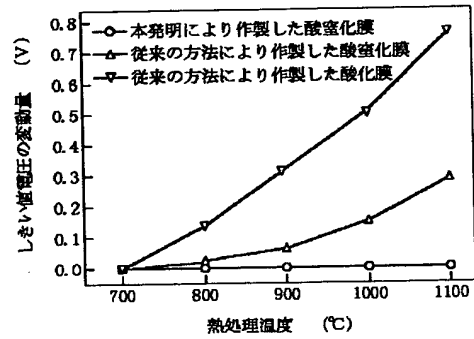
【図9】



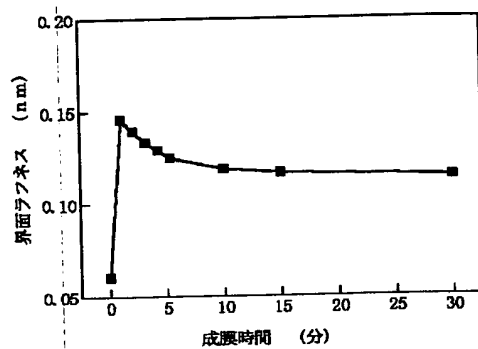
【図8】



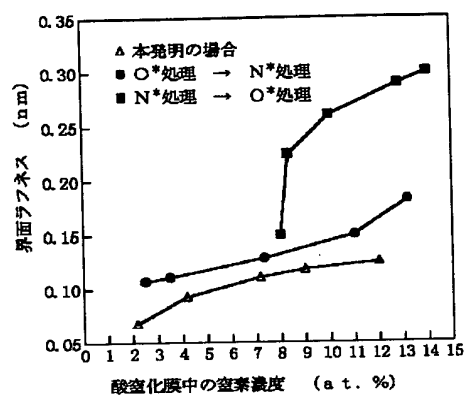
【図10】



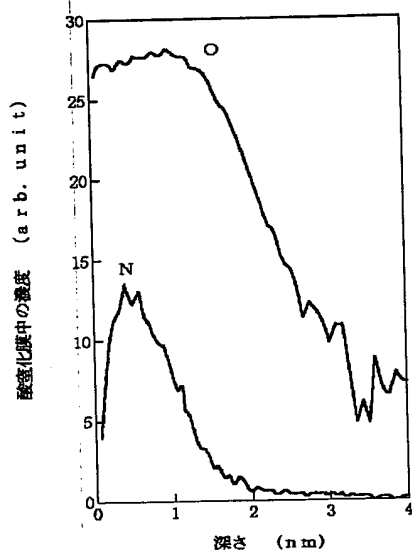
【図11】



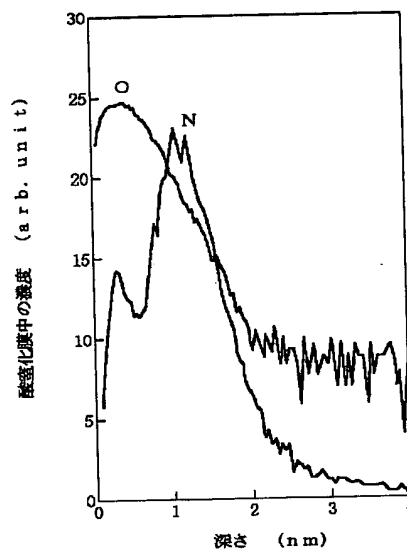
【図13】



【図14】



【図15】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.